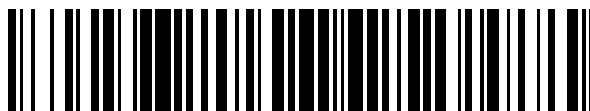


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 774**

51 Int. Cl.:

C08G 75/04 (2006.01)
B64G 1/00 (2006.01)
C07C 321/00 (2006.01)
B64G 1/22 (2006.01)
C07C 323/12 (2006.01)
C09D 181/02 (2006.01)
C08G 75/02 (2006.01)
C08G 75/0259 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2009** **PCT/US2009/038721**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2009** **WO09131796**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2009** **E 09734085 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 2285868**

54 Título: **Tioéteres, métodos para su preparación, y composiciones que incluyen dichos tioéteres**

30 Prioridad:

24.04.2008 US 108782

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.12.2017

73 Titular/es:

PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
5430 San Fernando Road
Glendale, CA 91203, US

72 Inventor/es:

GILMORE, JOHN, R. y
RAO, CHANDRA B.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 647 774 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Tioéteres, métodos para su preparación, y composiciones que incluyen dichos tioéteres

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a tioéteres, a métodos para preparar dichos tioéteres, y a composiciones curables, tales como composiciones de revestimiento y sellantes, que incluyen dichos tioéteres.

10 **Antecedentes de la invención**

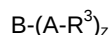
Se sabe que los compuestos que contienen azufre terminados en tiol son adecuados para su uso en diversas aplicaciones, tales como composiciones sellantes aeroespaciales, debido, en gran parte, a su naturaleza resistente al combustible tras la reticulación. Otras propiedades deseables para composiciones sellantes aeroespaciales incluyen flexibilidad a baja temperatura, tiempo de curado corto (el tiempo requerido para alcanzar una resistencia predeterminada) y resistencia a temperaturas elevadas, entre otros. Las composiciones sellantes que presentan al menos algunas de estas características y que contienen compuestos que contienen azufre terminado en tiol se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos n.º 2.466.963, 4.366.307, 4.609.762, 5.225.472, 5.912.319, 5.959.071, 6.172.179, 6.232.401, 6.372.849 y 6.509.418.

Los politioéteres que son líquidos a temperatura y presión ambientes y tienen excelente flexibilidad a baja temperatura y resistencia al combustible, como los que se describen en la Patente de Estados Unidos n.º 6.172.179, a menudo son deseables en aplicaciones de sellantes aeroespaciales, por ejemplo. Desafortunadamente, dichos politioéteres pueden ser relativamente costosos de fabricar debido a los costes de la materia prima, en particular ciertos politioles de los que se derivan dichos politioéteres. Como resultado, sería deseable proporcionar nuevos tioéteres que exhiban propiedades aceptables, a veces sorprendentemente excelentes, tales como resistencia al combustible y resistencia a temperaturas elevadas, en comparación con los descritos en la técnica anterior, pero que se puedan producir sin el uso de un politiol y, por tanto, que se puedan producir a un coste reducido en comparación con los politioéteres derivados de ciertos politioles.

La presente invención se ha desarrollado en vista de lo anterior.

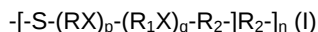
Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un tioéter que tiene la fórmula:



en la que:

- (i) B representa un resto de valencia z de un agente de polifuncionalización;
- (ii) A representa una estructura que tiene la fórmula (I):



en la que:

(a) cada R, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, tal como un grupo n-alquileo C₂₋₆; un grupo alquileo ramificado C₂₋₁₀, tal como un grupo alquileo ramificado C₂₋₆ o un grupo alquileo ramificado C₃₋₆ que tiene uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos alquilo, tales como grupos metilo o etilo; un grupo cicloalquileo C₆₋₈; un alquilcicloalquileo C₆₋₁₄, tal como un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₀; o un grupo alquilarileno C₈₋₁₀;

(b) cada R₁, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₁₋₁₀, tal como un grupo alquileo C₁₋₆; un grupo alquileo ramificado C₂₋₁₀, tal como un grupo alquileo ramificado C₂₋₆ o C₃₋₆ que tiene uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos alquilo, tales como grupos metilo o etilo; un grupo cicloalquileo C₆₋₈; un alquilcicloalquileo C₆₋₁₄, tal como un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₀; o un grupo alquilarileno C₈₋₁₀;

(c) cada R₂, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, tal como un grupo n-alquileo C₂₋₆; un grupo alquileo ramificado C₂₋₁₀, tal como un grupo alquileo ramificado C₂₋₆ o un grupo alquileo ramificado C₃₋₆ que tiene uno o más grupos colgantes que pueden ser, por ejemplo, grupos alquilo, tales como grupos metilo o etilo; un grupo cicloalquileo C₆₋₈; un alquilcicloalquileo C₆₋₁₄, tal como un grupo alquilcicloalquileo C₆₋₁₀; o un grupo alquilarileno C₈₋₁₀;

(d) cada X, que puede ser igual o diferente, representa O;

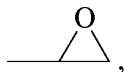
(e) p tiene un valor de 1 a 5;

(f) q tiene un valor de 0 a 5;

(g) n tiene un valor de al menos 2, y en algunos casos de 2 a 60, de 3 a 60, o de 25 a 35; y

(h) R y R₁ son diferentes entre sí;

(iii) cada R³, que puede ser igual o diferente, comprende -SH; -OH, alquilo, alqueniilo, -NCO,



o un grupo funcional hidrolizable; y
(iv) z es un número entero de 3 a 6.

10 En otros aspectos, la presente invención está dirigida a la invención, está dirigida a tioéteres que comprenden la estructura (I), en la que:

(a) R representa un grupo n-alquileo C₂;
(b) R₁ representa un grupo n-alquileo C₁;
15 (c) R₂ representa un grupo n-alquileo C₂;
(d) X representa O;

(e) p tiene un valor de 1;

(f) q tiene un valor de 1; y

(g) n tiene un valor de al menos 2, y en algunos casos de 2 a 60, de 3 a 60, o de 25 a 35.

20 Todavía en otros aspectos, la presente invención se refiere a tioéteres que son el producto de reacción de reactivos que comprende: (a) un compuesto alfa, omega dihalo orgánico, (b) un hidrosulfuro metálico, (c) un hidróxido metálico; y un agente de polifuncionalización.

25 Todavía en otros aspectos, la presente invención se refiere a composiciones curables, tales como composiciones de revestimiento y sellantes, que comprenden dichos tioéteres.

La presente invención se refiere también, entre otros, a métodos para fabricar dichos tioéteres.

30 Descripción detallada de las realizaciones de la invención

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico que se describa en la presente memoria se pretende que incluya todos los sub-intervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los sub-intervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo recitado de 1 y el valor máximo recitado de 10, es decir, que tenga un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

Como se indica, ciertas realizaciones de la presente invención están dirigidas a tioéteres. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "tioéter" se refiere a compuestos que comprenden al menos uno, a menudo al menos dos enlaces tioéter; que son enlaces "-CH₂-S-CH₂-". En ciertas realizaciones, dichos compuestos son un polímero.

40 Como se usa en la presente memoria, "polímero" se refiere a oligómeros y homopolímeros y copolímeros. A menos que se indique lo contrario, si se usan en este documento, los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número para materiales poliméricos indicados como "Mn" y obtenidos por cromatografía de permeación de gel usando un patrón de poliestireno de una manera reconocida en la técnica.

45 Ciertas realizaciones de la presente invención están dirigidas a tioéteres que comprenden una estructura que tiene la fórmula (I), descrita anteriormente. Más en particular, con respecto a la fórmula (I), en ciertas realizaciones: (a) cada R, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, tal como un grupo n-alquileo C₂₋₆; (b) cada R₁, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₁₋₁₀, tal como un grupo alquileo C₁₋₆; (c) cada R₂, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C₂₋₁₀, tal como un grupo n-alquileo C₂₋₆; (d) cada X representa O; (e) p tiene un valor de 1 a 5; (f) q tiene un valor de 0 a 5; (g) n tiene un valor de al menos dos, tal como de 2 a 60, de 3 a 60, o, en algunos casos, de 25 a 35; y (h) R y R₁ son diferentes entre sí. Además, en ciertas realizaciones, con respecto a la fórmula (I): (a) R representa un grupo n-alquileo C₂; (b) R₁ representa un grupo n-alquileo C₁; (c) R₂ representa un grupo n-alquileo C₂; (d) X representa O; (e) p tiene un valor de 1; (f) q tiene un valor de 1; y (g) n tiene un valor de al menos dos, tal como de 2 a 60, de 3 a 60, o, en algunos casos, de 25 a 35.

60 Los tioéteres en los que R³ es -SH están "sin protección terminal", es decir, incluyen grupos tiol terminales sin reaccionar. Las tioéteres de acuerdo con la invención también incluyen tioéteres "protegidos terminalmente", es decir, tioéteres que incluyen grupos terminales distintos a los grupos tiol sin reaccionar. Estos grupos terminales pueden ser, por ejemplo, cualquiera de los grupos mencionados anteriormente, tales como:

(i) -OH, tal como se podría obtener, por ejemplo, (a) haciendo reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con un monóxido, tal como óxido de etileno, óxido de propileno y similares, en presencia de una base, o (b) hacer reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con un alcohol

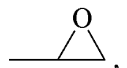
olefínico, tal como, por ejemplo, alcohol alílico, o un éter monovinílico de un diol, tal como, por ejemplo, éter monovinílico de etilenglicol, éter monovinílico de propilenglicol y similares, en presencia de un iniciador de radicales libres;

(ii) alquilo, tal como se podría obtener haciendo reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con un alquileo;

(iii) alquileo, tal como se podría obtener haciendo reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con una diolefina;

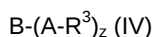
(iv) -NCO, tal como se podría obtener haciendo reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con un poliisocianato;

(v)

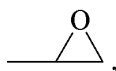


tal como se podría obtener haciendo reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con una glicidilolefina; o (vi) un grupo funcional hidrolizable, tal como se podría obtener haciendo reaccionar un tioéter sin protección terminal de la presente invención con un alcoxisilano olefínico.

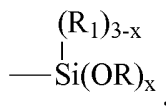
El tioéter de la presente invención tiene la fórmula (IV):



en la que: (a) B representa un resto de valencia z de un agente de polifuncionalización; (b) A representa una estructura que tiene la fórmula (I); (c) cada R^3 , que puede ser igual o diferente, comprende -SH; -OH, alquilo, tal como un grupo n-alquilo C_{1-10} , alquileo, tal como un grupo n-alquileo C_{1-10} , -NCO,



o un grupo funcional hidrolizable, tal como un grupo silano, es decir,

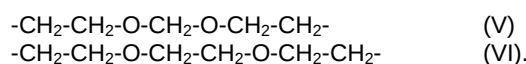


en la que R y R_1 representan cada uno independientemente un grupo orgánico y x es 1, 2 o 3; y (d) z es un número entero de 3 a 6.

Es decir, las realizaciones polifuncionalizadas incluyen tres o más estructuras de la fórmula (I) unidas al resto de un agente de polifuncionalización apropiado. En ciertas realizaciones, z es 3, y el agente de polifuncionalización así es un agente trifuncionalizador.

En ciertas realizaciones, los tioéteres de la presente invención se forman a partir de reactivos que comprenden, o, en algunos casos, consisten esencialmente en, o, en otros casos, consisten en, (i) un compuesto alfa, omega dihalo orgánico, (ii) un hidrosulfuro metálico, tal como $\geq 2x$ moles del mismo, (iii) un hidróxido metálico, tal como $\geq 2x$ moles del mismo y opcionalmente, (iv) una cantidad deseada de agente de polifuncionalización. En ciertas realizaciones, los tioéteres de la presente invención están formados a partir de reactivos que están esencialmente libres, o, en algunos casos, completamente libres, de cualquier politiol. Como se usa en la presente memoria, el término "esencialmente libre" significa que si el material que se está discutiendo está presente, lo está como impureza accidental. En otras palabras, el material no afecta a las propiedades del tioéter o la composición en la que se utiliza el tioéter. Como se usa en el presente documento, el término "completamente libre" significa que el material que se está discutiendo no está presente en absoluto. En ciertas realizaciones, el tioéter de la presente invención se produce haciendo reaccionar los reaccionantes anteriores en presencia de un catalizador de transferencia de fase.

Compuestos alfa, omega dihalo orgánicos adecuados tienen la fórmula química X-R-Y, en la que X e Y son halógenos y R es un grupo orgánico. X e Y pueden ser átomos de halógeno diferentes o los mismos átomos de halógeno. Por "alfa, omega" se quiere decir que se cree que los átomos de halógeno están unidos a extremos opuestos del grupo orgánico. Los halógenos adecuados incluyen, por ejemplo, cloro, bromo y yodo. Los grupos orgánicos adecuados incluyen, por ejemplo, grupos alquilo con 3 o más átomos de carbono, grupos arilo, grupos alquilarilo, grupos alcoxi y grupos arilalcoxi. En ciertas realizaciones, el grupo orgánico comprende un grupo alcoxi, cuyos ejemplos específicos pueden ilustrarse mediante las fórmulas químicas (V) y (VI):



En algunas realizaciones, el grupo orgánico puede comprender un átomo de azufre, ejemplos específicos de los cuales se pueden ilustrar por las fórmulas químicas (VII) y (VIII):

5 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (VII)

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ (VIII).

10 Un ejemplo específico de un compuesto alfa, omega dihalo orgánico que es adecuado para su uso en la presente invención es el bis (2-cloroetil) formal.

Los hidrosulfuros metálicos adecuados tienen la fórmula M-SH , en la que M es un metal. Ejemplos específicos de hidrosulfuros metálicos adecuados incluyen, por ejemplo, hidrosulfuro de sodio, hidrosulfuro de potasio, hidrosulfuro de litio, hidrosulfuro de rubidio, hidrosulfuro de cesio, así como mezclas de dos o más de los anteriores. Estos hidrosulfuros metálicos se pueden utilizar, por ejemplo, como hidratos, mezclas acuosas o anhidras.

Los hidróxidos metálicos adecuados tienen la fórmula $\text{M}(\text{OH})_x$, en la que M es un metal y x es 1, 2 o 3. Ejemplos específicos de hidróxidos metálicos adecuados incluyen, por ejemplo, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, así como mezclas de dos o más de los anteriores. Estos hidróxidos metálicos se pueden utilizar, por ejemplo, como hidratos, mezclas acuosas o anhidras.

25 Los catalizadores de transferencia de fase adecuados (CTF) incluyen, por ejemplo, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio y éteres de corona. Una descripción más detallada de la catálisis de transferencia de fase y descripciones de compuestos adecuados como CTF se pueden encontrar en E. V. Dehmlow, "Catalysis, Phase Transfer", en el volumen 5 de la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª edición, Wiley (1996). Pueden encontrarse otros ejemplos de CTF en la patente JP 04046931, de T. Tozawa et al. En ciertas realizaciones de la presente invención, el catalizador de transferencia de fase comprende bromuro de tetrabutilamonio, 18-corona-6, haluro de tetrafenilfosfonio y/o cloruro de metiltributilamonio. En ciertas realizaciones, una cantidad adecuada de CTF es del 0,01 al 10 % en moles basado en los moles del compuesto o compuestos alfa, omega dihalo orgánicos, tales como del 0,05 al 2,0 % en moles.

35 Como se indica, si se desea, también se utiliza un agente de polifuncionalización para preparar tioéteres de la presente invención. En estas realizaciones, agentes de polifuncionalización adecuados incluyen, por ejemplo, compuestos trihalo orgánicos, tales como compuestos de trihaloalquilo, por ejemplo, trihalo-propano. Los halógenos adecuados incluyen de nuevo, por ejemplo, cloro, bromo y yodo. En ciertas realizaciones, el agente de polifuncionalización comprende 1, 2, 3-tricloropropano, 1,1,1-tris (clorometil) propano, 1,1,1-tris (clorometil) etano y/o 1,3,5-tris (clorometil) benceno. En ciertas realizaciones, una cantidad adecuada de compuesto o compuestos trihalo orgánicos es de 0 a 10 moles de compuesto trihalo orgánico por 100 moles de compuesto o compuestos alfa, omega dihalo orgánicos, tal como de 1 a 5 moles de compuesto o compuestos trihalo orgánicos, por 100 moles de compuesto o compuestos alfa, omega dihalo orgánicos, o, en algunos casos, 3 moles de compuesto o compuestos trihalo orgánicos por 100 moles de compuestos alfa, omega dihalo orgánicos. El compuesto o compuestos trihalo orgánicos, si se usan, a menudo se mezclan con el compuesto o compuestos alfa, omega dihalo orgánicos de manera que los halo compuestos mixtos se añaden juntos a la mezcla de reacción.

45 En ciertas realizaciones, el tioéter descrito anteriormente es un líquido a temperatura ambiente. Además, en ciertas realizaciones, el tioéter descrito anteriormente tiene una viscosidad, al 100 % de sólidos, de no más de 150 Pas (1500 poises), tal como 4-50 Pas (40-500 poises), a una temperatura de aproximadamente 25 °C y una presión de aproximadamente 1000 hPa (760 mm Hg) determinada de acuerdo con la norma ASTM D-2849 §79-90 usando un viscosímetro Brookfield CAP 2000. También se puede utilizar cualquier punto final dentro de los intervalos anteriores.

50 Como se indica, en ciertas realizaciones, el tioéter descrito anteriormente tiene un peso molecular promedio en número de 300 a 10.000 gramos por mol, tal como de 1000 a 8000 gramos por mol, determinándose el peso molecular por cromatografía de permeación de gel usando un patrón de poliestireno. También se pueden usar puntos finales dentro de los intervalos anteriores.

En ciertas realizaciones, la Tg del tioéter de la presente invención no es superior a -55 °C, tal como no superior a -60 °C.

60 Los ejemplos de la presente invención ilustran además métodos adecuados para llevar a cabo realizaciones de los tioéteres de la presente invención.

65 Como se indica, ciertas realizaciones de la presente invención están dirigidas a composiciones, tales como sellantes, recubrimientos, y/o composiciones de encapsulamiento eléctrico que incluyen los tioéteres descritos anteriormente. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término composición sellante se refiere a una composición que es capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir condiciones atmosféricas tales

como humedad y temperatura y bloquear al menos parcialmente la transmisión de materiales tales como el agua, combustibles, y otros líquidos y gases. En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención son útiles, por ejemplo, como sellantes y revestimientos aeroespaciales para depósitos de combustible. En ciertas realizaciones, la composición comprende un tioéter como se ha descrito anteriormente; un agente de curado; y una carga.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden, además de un tioéter como se ha descrito anteriormente, uno o más polímeros adicionales que contienen azufre. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término polímero que contiene azufre se refiere a cualquier polímero que tenga al menos un átomo de azufre, incluyendo, pero sin limitarse a, tioles poliméricos, politioles, tioéteres, politioéteres y polisulfuros. Un "tiol", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto que comprende un grupo tiol o mercaptano, es decir, un grupo "SH", ya sea como único grupo funcional o en combinación con otros grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, como es el caso con, por ejemplo, los tioglicerolos. Un "politio" se refiere a un compuesto de este tipo que tiene más de un grupo SH, tal como un ditiol o un tiol de funcionalidad superior. Dichos grupos normalmente son terminales y/o colgantes de tal manera que tienen un hidrógeno activo que es reactivo con otros grupos funcionales. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "polisulfuro" se refiere a cualquier compuesto que comprenda un enlace azufre-azufre (-S-S-). Un "politio" puede comprender tanto un azufre terminal y/o colgante (-SH) como un átomo de azufre no reactivo (-S- o (-S-S-)). Por lo tanto, el término "politio" generalmente también abarca "politioéter" y "polisulfuro". Los polímeros que contienen azufre adecuados incluyen, por ejemplo, los descritos en las patentes de Estados Unidos n.º 6.172.179, 6.509.418 y 7.009.032. Cualquier polímero que contiene azufre usado de acuerdo con la presente invención adicionalmente puede comprender una funcionalidad adicional, incluyendo, pero sin limitarse a, funcionalidad hidroxilo y funcionalidad epoxi.

En ciertas realizaciones, el tioéter de la presente invención está presente en la composición de la presente invención en una cantidad de al menos el 30 por ciento en peso, tal como al menos el 40 por ciento en peso, o, en algunos casos, al menos el 45 por ciento en peso, basado en el peso total de componentes no volátiles en la composición. En ciertas realizaciones, el tioéter de la presente invención está presente en la composición de la presente invención en una cantidad de no más del 90 por ciento en peso, tal como no más del 80 por ciento en peso, o, en algunos casos, no más del 75 por ciento en peso, basado en el peso de todos los componentes no volátiles de la composición.

Como se indica, ciertas realizaciones de las composiciones curables de la presente invención también comprenden un agente de curado. Los agentes de curado útiles en ciertas composiciones de la invención incluyen resinas epoxi, por ejemplo, diepóxido de hidantoína, éter diglicídico de bisfenol A, éter diglicídico de bisfenol F, epóxidos de tipo Novolak y cualquiera de las resinas epoxidadas insaturadas y fenólicas. Otros agentes de curado útiles incluyen compuestos insaturados, tales como ésteres acrílicos y metacrílicos de polioles disponibles en el mercado, compuestos de resina sintéticos insaturados o de origen natural, trianilcianurato y derivados olefínicos terminados de los compuestos de la presente invención.

Los compuestos funcionales de isocianato también pueden ser agentes de curado útiles en las composiciones de la presente invención. Los compuestos funcionales de isocianato adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliisocianatos poliméricos, cuyos ejemplos no limitantes incluyen poliisocianatos que tienen enlaces de cadena principal seleccionados entre enlaces de uretano (-NH-C(O)-O-), enlaces de tiouretano (-NH-C(O)-S-), enlaces de tiocarbamato (-NH-C(S)-O-), enlaces de ditiouretano (-NH-C(S)-S-) y combinaciones de los mismos.

El peso molecular de dicho poliisocianato polimérico puede variar. En ciertas realizaciones, el peso molecular promedio en número (Mn) de cada uno puede ser de al menos 100 gramos/mol, o al menos 150 gramos/mol, o menos de 15.000 gramos/mol, o menos de 5000 gramos/mol. Los valores del peso molecular promedio en número citados en el presente documento se pueden determinar mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) usando patrones de poliestireno.

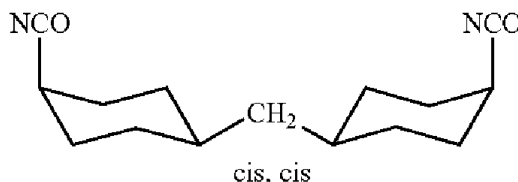
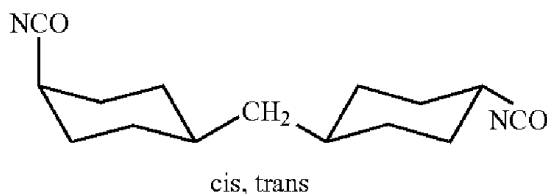
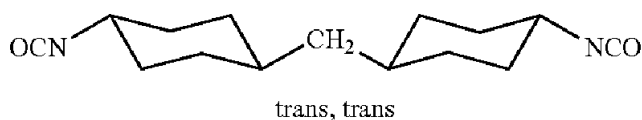
Ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados, también incluyen poliisocianatos alifáticos no poliméricos, poliisocianatos cicloalifáticos en los que uno o más de los grupos isocianato están unidos directamente a la mezcla cicloalifática, poliisocianatos cicloalifáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente a la mezcla cicloalifática, poliisocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato están unidos directamente a la resina aromática y poliisocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático.

En ciertas realizaciones, el poliisocianato incluye, pero no se limita a, diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, diisocianatos aromáticos, sus dímeros cíclicos y trímeros cíclicos, y mezclas de los mismos. Ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, Desmodur N 3300 (trímero de hexametilendiisocianato) y Desmodur N 3400 (dímero de hexametilendiisocianato al 60 % y trímero de hexametilendiisocianato al 40 %), que están disponibles en el mercado en Bayer.

En ciertas realizaciones, el poliisocianato incluye diisocianato de diciohexilmetano y/o mezclas isoméricas de los mismos. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "mezclas isoméricas" se refiere a una mezcla de los

isómeros cis-cis, trans-trans y cis-trans del poliisocianato. Ejemplos no limitantes de mezclas isoméricas para su uso en la presente invención incluyen el isómero trans-trans de 4,4'-metilenbis (ciclohexilisocianato), en lo sucesivo denominado "PICM" (paraísocianato de ciclohexilmetano), el isómero cis-trans de PICM, el isómero cis-cis de PICM y sus mezclas.

A continuación se muestran tres isómeros adecuados de 4,4'-metilenbis (ciclohexilisocianato) para su uso en la presente invención.

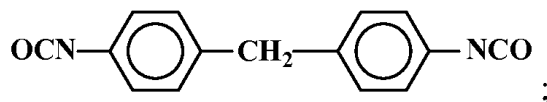


En ciertas realizaciones, la mezcla isomérica puede contener del 10-100 por ciento del isómero trans, trans de 4,4'-metilenbis (ciclohexilisocianato) (PICM).

Diisocianatos adicionales que se pueden usar en ciertas realizaciones de la presente invención incluyen 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato ("IPDI") y meta-tetrametilxililendiisocianato (1,3-bis (1-isocianato-1-metiletil)-benceno) que está disponible en el mercado en Cytec Industries Inc. bajo el nombre comercial TMXDI[®] (Meta) Aliphatic Isocyanate.

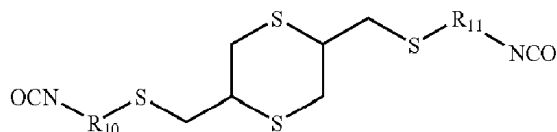
Como se usa en la presente memoria, los términos diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos se refieren a 6 a 100 átomos de carbono unidos en una cadena lineal o ciclados que tienen dos grupos terminales reactivos con diisocianato. En ciertas realizaciones, los diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos utilizados en la presente invención pueden incluir TMXDI y compuestos de la fórmula R-(NCO)₂ en la que R representa un grupo alifático o un grupo cicloalifático.

Ejemplos adicionales no limitantes de poliisocianatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliisocianatos etilénicamente insaturados; poliisocianatos alicíclicos; poliisocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato no están unidos directamente a la resina aromática, por ejemplo, α,α'-xililendiisocianato; poliisocianatos aromáticos en los que los grupos isocianato están unidos directamente a la resina aromática, por ejemplo, diisocianato de benceno o diisocianato de metilendibenceno, que tiene la estructura



poliisocianatos que contienen enlaces sulfuro y/o disulfuro; poliisocianatos aromáticos que contienen enlaces sulfona; poliisocianatos de tipo éster sulfónico, por ejemplo, éster de 4-metil-3-isocianatobencenosulfonil-4'-isocianato-fenol; poliisocianatos de tipo amida sulfónica aromática; poliisocianatos heterocíclicos que contienen azufre, por ejemplo, tiofeno-2,5-diisocianato; derivados halogenados, alquilados, alcoxlados, nitrados, modificados con carbodiimida, modificados con urea y modificados con biuret de sus poliisocianatos; y productos dimerizados y trimerizados de sus poliisocianatos.

En ciertas realizaciones, se puede usar un diisocianato de la siguiente estructura:



en la que R₁₀ y R₁₁ son cada uno independientemente alquilo C₁ a C₃.

- 5 Ejemplos de poliisocianatos etilénicamente insaturados adecuados incluyen, pero no se limitan a, butendiisocianato y 1,3-butadien-1,4-diisocianato.

Ejemplos de poliisocianatos alicíclicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, isoforonadiisocianato, ciclohexanodiisocianato, metilciclohexanodiisocianato, bis (isocianatometil) ciclohexano, bis (isocianatociclohexil) metano, bis (isocianatociclohexil)-2,2-propano, bis (isocianatociclohexil)-1,2-etano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo [2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil) biciclo [2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometil-biciclo [2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil) biciclo [2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo [2.2.1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil) 5-(2-isocianatoetil)-biciclo [2.2.1]-heptano y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo [2.2.1]-heptano.

Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados en los que los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático también incluyen, pero no se limitan a, bis (isocianatoetil) benceno, α,α,α',α'-tetrametilxilileno diisocianato, 1,3-bis (1-isocianato-1-metiletil) benceno, bis (isocianatobutil) benceno, bis (isocianatometil) naftaleno, bis (isocianatometil) difenil éter, bis (isocianatoetil) ftalato, mesitileno triisocianato y 2,5-di (isocianato etil)-3-bis (1-isocianatoetil) furano, y metaxililendiisocianato.

Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados que tienen grupos isocianato unidos directamente al anillo aromático también incluyen, pero no se limitan a, fenileno diisocianato, etilfenileno diisocianato, isopropilfenileno diisocianato, dimetilfenileno diisocianato, dietilfenileno diisocianato, diisopropilfenileno diisocianato, trimetilbenceno triisocianato, naftaleno diisocianato, metilnaftaleno diisocianato, bifenilo diisocianato, diisocianato de orto-toluidina, diisocianato de orto-tolilidina, diisocianato de orto-tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, bis (3-metil-4-isocianatofenil) metano, bis (isocianatofenil) etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, triisocianato de trifenilmetano, 4,4'-difenilmetano diisocianato polimérico, naftaleno triisocianato, difenilmetano-2,4,4'-triisocianato, 4-metildifenilmetano-3,5,2',4',6'-pentaaisocianato, difeniléter diisocianato, bis (isocianatofeniléter) etilenglicol, bis (isocianatofeniléter)-1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato de carbazol, diisocianato de etilcarbazol y diisocianato de diclorocarbazol.

Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados que contienen enlaces sulfuro o disulfuro incluyen, pero no se limitan a, difenilsulfuro-2,4'-diisocianato, difenilsulfuro-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibencil tioéter, bis (4-isocianatometilbenceno)-sulfuro, difenildisulfuro-4,4'-diisocianato, 2,2'-dimetildifenildisulfuro- 5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetildifenildisulfuro-6,6'-diisocianato, 4,4'-dimetildifenildisulfuro-5,5'-diisocianato, 3,3'-dimetoxidifenildisulfuro-4,4'-diisocianato y 4,4'-dimetoxidifenildisulfuro-3,3'-diisocianato.

Ejemplos de poliisocianatos aromáticos adecuados que contienen enlaces sulfona también incluyen, pero no se limitan a, difenilsulfona-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-3,3'-diisocianato, bencidinasulfona-4,4'-diisocianato, difenilmetanosulfona-4,4'-diisocianato, 4-metildifenilmetanosulfona-2,4'-diisocianato, 4,4'-dimetoxidifenilsulfona-3,3'-diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianatodibencilsulfona, 4,4'-dimetildifenilsulfona-3,3'-diisocianato, 4,4'-di-terc-butil-difenilsulfona-3,3'-diisocianato y 4,4'-diclorodifenilsulfona-3,3'-diisocianato.

Ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliisocianatos de tipo amida sulfónica aromática, tales como 4-metil-3-isocianato-benceno-sulfonilanilida-3'-metil-4'-isocianato, dibencenosulfonil-etilendiamina-4,4'-diisocianato, 4,4'-metoxibencenosulfonil-etilendiamina-3,3'-diisocianato y 4-metil-3-isocianatobencenosulfonilanilida-4-etil-3'-isocianato.

Además, se pueden obtener curados útiles mediante acoplamiento oxidativo de los grupos tiol usando peróxidos orgánicos e inorgánicos (por ejemplo, MnO₂) conocidos por los expertos en la materia. La selección del agente de curado particular puede afectar a la Tg de la composición curada. Por ejemplo, los agentes de curado que tienen una Tg significativamente menor que la Tg del tioéter o tioéteres pueden reducir la Tg de la composición curada.

Dependiendo de la naturaleza del tioéter o tioéteres utilizados en la composición, la composición a menudo contendrá del 90 % al 150 % de la cantidad estequiométrica, tal como del 95 al 125 %, del agente o agentes de curado seleccionados.

Las cargas útiles en determinadas realizaciones de las composiciones de la presente invención incluyen las utilizadas habitualmente en la técnica, incluyendo cargas inorgánicas convencionales, tales como negro de humo y carbonato de calcio (CaCO₃), así como cargas ligeras. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las

descritas en la Patente de Estados Unidos n.º 6.525.168 en la columna 4, líneas 23-55. En ciertas realizaciones, las composiciones incluyen del 5 al 60 por ciento en peso de la carga o combinación de cargas, tal como del 10 al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

5 Como se apreciará, los tioéteres, agentes de curado y cargas utilizados en ciertas composiciones de la invención, así como aditivos opcionales como se describen más adelante, deben seleccionarse de manera que sean compatibles entre sí. La selección de ingredientes compatibles para las composiciones de la invención se puede realizar fácilmente por los expertos en la materia sin recurrir a una experimentación excesiva.

10 En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención son curables a una temperatura mínima de 0 °C (es decir, a una temperatura de 0 °C o superior), tal como -10 °C, o, en algunos casos, -20 °C, y tienen una Tg cuando se curan no superior a -55 °C, tal como no superior a -60 °C, o, en algunos casos, no superior a -65 °C.

15 Además de los ingredientes anteriores, ciertas composiciones de la invención opcionalmente pueden incluir uno o más de los siguientes: colorantes; tixotropos; aceleradores; retardantes; promotores de adhesión; disolventes; y agentes enmascarantes, entre otros componentes.

20 Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "colorante" significa cualquier sustancia que confiera color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al recubrimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o copos. En los recubrimientos de la presente invención se puede usar un solo colorante o una mezcla de dos o más colorantes.

25 Los colorantes de ejemplo incluyen pigmentos, tintes y tinturas, tales como los usados en la industria de la pintura y/o listados en la Asociación de Fabricantes de Colores Secos (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Se pueden incorporar colorantes en los recubrimientos mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda de acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la técnica.

30 Ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen, pero no se limitan a, pigmento en bruto de carbazol dioxazina, pigmentos de azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lacas), bencimidazolona, de condensación, de complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirrimidina, flavantrona, pirantrona, anhantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de dicetopirrololpirrol ("rojo DPPBO"), dióxido
35 de titanio, negro de humo y mezclas de estos. Los términos "pigmento" y "carga coloreada" se pueden usar indistintamente.

Los colorantes de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, aquellos que son disolventes y/o de base acuosa, tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

40 Los tintes de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en vehículos acuosos o miscibles con agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el mercado en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponibles en el mercado en la división Dispersions Accurate de Eastman Chemical, Inc.

45 Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en forma de dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersados y/o partículas de colorante que producen un color y/u opacidad visibles y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes
50 que tienen un tamaño de partícula inferior a 150 nm, tal como inferior a 70 nm, o inferior a 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir moliendo un *stock* de pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de molienda con un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Ejemplo de dispersiones de nanopartículas y métodos para fabricarlas se identifican en la Patente de Estados Unidos n.º 6.875.800 B2. Las dispersiones de nanopartículas también pueden producirse por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la re-aglomeración de nanopartículas dentro del recubrimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas recubiertas con resina. Tal como se utiliza en la presente memoria, una "dispersión de nanopartículas recubiertas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina sobre la nanopartícula. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas recubiertas con resina y métodos para fabricarlas se identifican en la
60 publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos 2005-0287348 A1, presentada el 24 de junio de 2004, la solicitud provisional de Estados Unidos n.º 60/482.167 presentada el 24 de junio de 2003 y la solicitud de patente de Estados Unidos n.º de serie 11/337.062, presentada el 20 de enero de 2006.

65 Las composiciones de efectos especiales de ejemplo que se pueden usar en las composiciones de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, nacarado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo,

goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se observa con diferentes ángulos. Se identifican composiciones de efecto de color de ejemplo en la

Patente de Estados Unidos n.º 6.894.086. Composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice revestida, alúmina revestida, un pigmento de cristal líquido transparente, una capa de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia resulta de un diferencial en el índice de refracción dentro del material y no debido al diferencial en el índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para conferir el efecto visual y/o de color deseado. El colorante puede comprender del 1 al 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como del 3 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en peso, con porcentaje en peso basado en el peso total de las composiciones.

Los tixotrópicos, por ejemplo sílice, a menudo se usan en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Los catalizadores de curado conocidos en la técnica, tales como aminas, a menudo están presentes en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Ejemplos específicos de aceleradores útiles son, sin limitación, 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO®, comercializado por Air Products, Chemical Additives Division, Allentown, PA) y DMP-30® (una composición acelerante que incluye 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol, comercializada por Rohm y Haas, Filadelfia, Pa.). Sin embargo, sorprendentemente se ha descubierto que ciertas realizaciones de la presente invención se curarán en condiciones ambientales incluso en ausencia de cualquiera de los aceleradores de curado de este tipo.

Los retardantes, tales como el ácido esteárico, también se utilizan a menudo en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Los promotores de adhesión, si se emplean, a menudo están presentes en una cantidad del 0,1 al 15 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Los promotores de adhesión adecuados incluyen compuestos fenólicos, tales como resina fenólica METHYLON disponible en Occidental Chemicals, y organosilanos, tales como silanos epoxi, mercapto o amino-funcionales, tales como A-187 y A-1100 disponibles en OSi Specialties. Los agentes enmascarantes, tales como la fragancia del pino u otros perfumes, que son útiles para cubrir cualquier olor de bajo nivel de la composición, a menudo están presentes en una cantidad del 0,1 al 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden un plastificante que, al menos en algunos casos, puede permitir que la composición incluya tioéteres que tengan una Tg mayor que la que normalmente sería útil en un sellante aeroespacial. Es decir, el uso de un plastificante puede reducir efectivamente la Tg de la composición y, por lo tanto, aumentar la flexibilidad a baja temperatura de la composición polimerizable curada más allá de lo que se esperaría basándose en la Tg de los tioéteres solos. Los plastificantes que son útiles en ciertas realizaciones de las composiciones de la presente invención incluyen, por ejemplo, ésteres de ftalato, parafinas cloradas y terfenilos hidrogenados. El plastificante o la combinación de plastificantes a menudo constituyen del 1 al 40 por ciento en peso, tal como del 1 al 10 por ciento en peso de la composición. En ciertas realizaciones, dependiendo de la naturaleza y cantidad del plastificante o plastificantes utilizados en la composición, se pueden usar tioéteres de la invención que tienen valores de Tg de hasta -50 °C, tal como hasta -55 °C.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención pueden comprender además uno o más disolventes orgánicos, tales como alcohol isopropílico, en una cantidad que varía, por ejemplo, del 0 al 15 por ciento en peso sobre la base del peso total de la composición, tal como menos del 15 por ciento en peso y, en algunos casos, menos del 10 por ciento en peso.

Sin embargo, en ciertas realizaciones las composiciones de la presente invención están esencialmente libres o, en algunos casos, completamente libres de cualquier disolvente, tal como un disolvente orgánico o un disolvente acuoso, es decir, agua. Dicho de otra manera, en ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención son sustancialmente 100 % activas.

En ciertas realizaciones, las composiciones, tales como las composiciones sellantes descritas anteriormente, se implementan como composiciones de varios paquetes, tales como composiciones de dos paquetes, en las que un paquete comprende el polímero de tioéter descrito anteriormente y el segundo paquete comprende el agente de curado. Los aditivos descritos anteriormente y otros materiales pueden añadirse a cualquier paquete según se desee o sea necesario. Los dos paquetes simplemente se mezclan en o cerca del momento de uso.

Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar a cualquiera de varios sustratos. Los sustratos comunes a los que se aplican las composiciones de la presente invención pueden incluir formas de titanio, acero inoxidable, aluminio, anodizado, imprimado, revestido orgánicamente y sus formas revestidas con cromato, epoxi, uretano, grafito, compuesto de fibra de vidrio, KEVLAR®, acrílicos y policarbonatos.

Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar directamente sobre la superficie de un sustrato o sobre una capa inferior por cualquier proceso de recubrimiento adecuado conocido por los expertos en la materia, por ejemplo, por extrusión, revestimiento por inmersión, recubrimiento directo con rodillo, recubrimiento inverso con rodillo, revestimiento de cortina, revestimiento por pulverización, revestimiento por cepillo, revestimiento al vacío y combinaciones de los mismos. El método y aparato para aplicar la composición al sustrato puede determinarse, al menos en parte, por la configuración y el tipo de material de sustrato.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención son resistentes al combustible. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "resistente al combustible" significa que las composiciones de la presente invención, cuando se aplican a un sustrato y se curan, pueden proporcionar un producto curado, tal como un sellante, que tiene un porcentaje de aumento de volumen no superior al 40 %, en algunos casos no superior al 25 %, en algunos casos no superior al 20 %, en otros casos no superior al 10 %, después de su inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y presión ambiente en el fluido de referencia de chorro (JRF) de tipo 1 de acuerdo con métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 o AMS 3269. El fluido de referencia de chorro JRF de tipo 1, como se emplea en el presente documento para la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición (véase AMS 2629, publicada el 1 de julio de 1989), § 3.1.1 y siguientes, disponible en SAE (Society of Automotive Engineers, Warrendale, Pa.):

Tolueno	28 ± 1 % en volumen
Ciclohexano (técnico)	34 ± 1 % en volumen
Isooctano	38 ± 1 % en volumen
Disulfuro de dibutilo terciario	1 ± 0,005 % en volumen (doctor sweet)

De hecho, fue un descubrimiento sorprendente que ciertas realizaciones de la presente invención presenten excelentes propiedades de resistencia a la combustión (porcentaje de aumento de volumen no superior al 10 % como se ha descrito anteriormente, que a menudo se asocia a los polisulfuros) así como una resistencia excelente a temperaturas elevadas (buena resistencia a la tracción y propiedades de elongación después de 8 horas de exposición a 360 °F (182 °C), que a menudo se asocia a los politioéteres).

En ciertas realizaciones, los productos curados, tales como sellantes, de la presente invención tienen una buena flexibilidad a baja temperatura según se determina por métodos conocidos, por ejemplo, mediante los métodos descritos en la norma AMS (Especificación de Materiales Aeroespaciales) 3267 §4.5.4.7, MIL -S (Especificación Militar) -8802E §3.3.12 y MIL-S-29574, y por métodos similares a los descritos en la norma ASTM (Sociedad Americana de Ensayos y Materiales) D522-88. Las formulaciones curadas que tienen una buena flexibilidad a baja temperatura son deseables en aplicaciones aeroespaciales debido a que las formulaciones se someten a amplias variaciones en las condiciones ambientales, tales como temperatura y presión, y condiciones físicas tales como la contracción y expansión y vibración de la junta.

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención también curan de forma relativamente rápida en condiciones ambientales. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, las composiciones proporcionan una película libre de pegajosidad en no más de 1 hora, en algunos casos no más de media hora, después de la aplicación y el curado en condiciones ambientales. Para los fines de la presente invención, el tiempo libre de adherencia se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma AMS 3265B, § 3.6.8, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 5.8.

En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención proporcionan un producto curado, tal como un sellante, que tiene un alargamiento de al menos el 100 % y una resistencia a la tracción de al menos 3,45 MPa (500 psi) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma AMS3279, § 3.3.17.1, procedimiento de ensayo AS5127/1, § 7.7.

En ciertas realizaciones, las composiciones sellantes de la presente invención proporcionan un producto curado, tal como un sellante que tiene una resistencia al cizallamiento de los revestimientos de más de 200 psi (1,38 MPa), en algunos casos de al menos 2,76 MPa (400 psi) cuando se mide de acuerdo con el procedimiento descrito en BSS 7272.

Como debería ser evidente a partir de la descripción anterior, la presente invención también se refiere a métodos para sellar una abertura utilizando una composición de la presente invención. Estos métodos comprenden (a) aplicar una composición de la presente invención a una superficie para sellar la abertura; y (b) permitir que la composición cure, por ejemplo, bajo condiciones ambientales. Como se apreciará también, la presente invención también se refiere a vehículos aeroespaciales que comprenden al menos una superficie recubierta con una composición de revestimiento de la presente invención, así como vehículos aeroespaciales que comprenden al menos una abertura que está sellada con una composición sellante de la presente invención.

A modo de ilustración de la invención, se incluyen los siguientes ejemplos, que, sin embargo, no deben considerarse como limitantes de la invención a sus detalles. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes en los siguientes ejemplos, así como en toda la memoria descriptiva, son en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de politioéter protegido terminalmente con mercaptano

5 Se cargaron copos sólidos de hidrato de hidrosulfuro sódico (834,04 g, pureza: 70 %; 10,42 moles) en un matraz de 4 bocas y 5 litros seguido de agua (1,696 kg). El matraz se enjuagó con nitrógeno y se inició la agitación. Se añadió hidróxido de sodio acuoso recién preparado (306,18 g, concentración: 50 %; 3,83 mol) en la solución de hidrosulfuro sódico seguida por el catalizador de transferencia de fase A-175 (14,06 g, 0,06 mol). La mezcla de reacción se calentó a 160 °F (71 °C). Se añadió una mezcla de bis-(2-cloroetilformal) (748,89 g, 4,33 mol) y 1,2,3-tricloropropano (19,86 g, 0,13 mol) a 71-74 °C (160-165 °F) durante 6,5 horas y se continuó la agitación durante otras 2 h. El calentamiento se continuó a 79,4-82 °C (175-180 °F) durante 8 horas y a 85-88 °C (185-190 °F) durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. La capa polimérica parcialmente emulsionada se separó y se lavó con cinco porciones de 400 ml de agua. El último lavado estaba libre de hidrosulfuro de sodio como se indica mediante la prueba de papel con acetato de plomo. La capa polimérica se lavó a continuación con agua acidificada (400 ml de agua que contenía 2 ml de ácido fórmico al 95 %, pH: 2-3) y se disolvió en 1,2 litros de cloroformo. La porción orgánica se separó, se filtró a través de una banda de sulfato sódico anhidro y se concentró para dar 583 g de un polímero blanquecino; peso equivalente de mercaptano: 1816 (método de titulación con yodo); viscosidad: 12,2 Pas (122P) (husillo n.º 6, a 100 RPM, viscosímetro Brookfield Cap 2000).

20 Ejemplo 2: Preparación de la formulación del sellante

La Parte A de la formulación de sellante se preparó mezclando 59,9 partes en peso del politioéter del Ejemplo 1, 39,0 partes en peso de carbonato de calcio, 0,6 partes en peso de dióxido de titanio y 0,5 partes en peso de 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO®, disponible en el mercado en Air Products, Chemical Additives Division, Allentown, PA).

La Parte B de la formulación de sellante se preparó mezclando 0,9 partes en peso de un promotor de adhesión de epoxisilano, 11,1 partes en peso de polifenilo modificado con HB-40 (disponible en el mercado en Solutia, Inc.); 41,6 partes en peso de carbonato cálcico; 46,2 partes en peso de resina epoxi Epon 828; y 0,2 partes en peso de negro de humo.

Se preparó sellante para analizarlo mezclando 100 partes de la Parte A y 14 partes de la Parte B. El sellante preparado a partir de la composición anterior presentaba las propiedades expuestas en la Tabla 1.

TABLA 1

Probado según los métodos en SAE AS5127/1 (excepto como se indica)	
Propiedad	Resultado
Tiempo de aplicación	2 horas
Tiempo libre de pegajosidad	4 horas
Dureza a las 24 horas	48 Shore A
Dureza a los 14 días	52 Shore A
Aumento de volumen - JRF Tipo 1 7 días a 140 °F (60 °C)	6 %
Pérdida de peso - JRF tipo 1 7 días a 140 °F (60 °C)	5 %
Tracción y elongación	
Curado convencional 7 días	2,07 MPa (300 psi)/400 %
7 días a 140 °F (60 °C) en JRF tipo I	1,72 MPa (250 psi)/400 %
8 horas a 360 °F (182 °C).	1,24 MPa (180 psi)/130 %
Adhesión	
Curado convencional 7 días	Probado en el panel Mil C-27725
7 días a 140 °F (60 °C) en JRF tipo I	43 pli 100 % de fallo cohesivo
	35 pli 100 % de fallo cohesivo

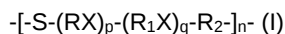
REIVINDICACIONES

1. Un tioéter que tiene la fórmula:



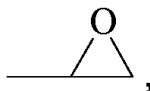
en la que:

- 10 (i) B representa un resto de valencia z de un agente de polifuncionalización;
(ii) A representa una estructura que tiene la fórmula (I):



en la que:

- 15 (a) cada R, que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C_{2-10} ;
(b) cada R_1 , que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C_{1-10} ;
(c) cada R_2 , que puede ser igual o diferente, representa un grupo n-alquileo C_{2-10} ;
(d) cada X representa O;
20 (e) p tiene un valor de 1 a 5;
(f) q tiene un valor de 0 a 5;
(g) n tiene un valor de al menos 2; y
(h) R y R_1 son diferentes entre sí;
25 (iii) cada R^3 , que puede ser igual o diferente, comprende -SH; -OH, alquilo, alqueno, -NCO,



- 30 o un grupo funcional hidrolizable; y
(iv) z es un número entero de 3 a 6.

2. El tioéter de la reivindicación 1, en el que:

- 35 (a) R representa un grupo n-alquileo C_2 ;
(b) R_1 representa un grupo n-alquileo C_1 ;
(c) R_2 representa un grupo n-alquileo C_2 ;
(d) X representa O;
(e) p tiene un valor de 1;
(f) q tiene un valor de 1; y
40 (g) n tiene un valor de al menos 2.

3. El tioéter de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que n tiene un valor no superior a 60, o de 25 a 35.

4. El tioéter de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que z es 3.

45 5. El tioéter de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el tioéter es el producto de reacción de reactivos, que comprende:

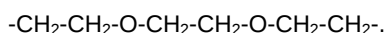
- 50 (a) un compuesto alfa, omega dihalo orgánico,
(b) un hidrosulfuro metálico,
(c) un hidróxido metálico, y
(d) un agente de polifuncionalización.

6. El tioéter de la reivindicación 5, en el que los reactivos están esencialmente libres de un politiol.

55 7. El tioéter de la reivindicación 5, en el que el compuesto alfa, omega dihalo orgánico tiene la fórmula química X-R-Y, en la que X e Y son halógenos y R es un grupo orgánico que comprende un grupo alcoxi, en donde el grupo alcoxi preferentemente comprende:



y/o



8. Una composición que comprende el tioéter de las reivindicaciones 1 o 2.

9. La composición de la reivindicación 8, en donde la composición es una composición sellante que comprende además un agente de curado y una carga.

5 10. Un vehículo aeroespacial que comprende una superficie recubierta al menos parcialmente con un recubrimiento que comprende el tioéter de las reivindicaciones 1 o 2 o una abertura al menos parcialmente sellada con una composición sellante que comprende el tioéter de las reivindicaciones 1 o 2.

10 11. Un método para preparar el tioéter de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende hacer reaccionar los reactivos que comprenden:

- (a) un compuesto alfa, omega dihalo orgánico,
- (b) un hidrosulfuro metálico, y
- 15 (c) un hidróxido metálico,
- (d) un agente de polifuncionalización,

en presencia de un catalizador de transferencia de fase

20 12. El método de la reivindicación 11, en el que los reactivos están esencialmente libres de un politiol.

13. El método de la reivindicación 11, en el que el compuesto alfa, omega dihalo orgánico tiene la fórmula química X-R-Y, en la que X e Y son halógenos y R es un grupo orgánico que comprende un grupo alcoxi, en donde el grupo alcoxi comprende preferentemente:

25
$$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$$

y/o

30
$$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$$